

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F2000-43-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 3 6 6 4	国際出願日 (日.月.年) 0 6 . 0 6 . 0 0	優先日 (日.月.年) 0 9 . 0 6 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) 株式会社日本触媒		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C08G73/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-139880, A (三菱化学株式会社) 26. 5月. 1998 (26. 05. 98) (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-302088, A (三菱化学株式会社) 25. 11月. 1997 (25. 11. 97) (ファミリーなし)	1-9
A	E P, 791616, A1 (MITSUBISHI CHEM CORP) 27. 8月. 1997 (27. 08. 97) & J P, 9-278883, A	1-9
A	J P, 9-59375, A (三菱化学株式会社) 4. 3月. 199	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 08. 00

国際調査報告の発送日

05.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高



4 J

8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	7 (04. 03. 97) (ファミリーなし)	
A	WO, 96-10025, A1 (DONLAR CORP) 4. 4月. 1996 (04. 04. 96) & US, 5508434, A&EP, 784618, A1&MX, 9702236, A1&JP, 10-506665, A&IL, 115436, A	1-9
A	US, 5466779, A (DONLAR CORP) 14. 11月. 1995 (14. 11. 95) & WO, 95-31494, A1&EP, 759948, A1&JP, 10-500445, A&MX, 9605591, A1&DE, 69513515, E	1-9
A	US, 5219952, A (CALCOMP DISPLAY PROD) 15. 6月. 1993 (15. 06. 93) & WO, 94-06843, A1&EP, 660852, A1&JP, 8-501593, A&MX, 184641, B&DE, 69320643, E	1-9



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年 12 月 14 日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/75217 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 73/10 (YASUDA, Shinzo) [JP/JP]; 〒300-1236 茨城県牛久市田宮町1084-78, A-101 Ibaraki (JP). 向山正治 (MUK-OUYAMA, Masaharu) [JP/JP]; 〒300-2301 茨城県筑波郡伊奈町高岡318-3 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03664
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 6 日 (06.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/162397 1999 年 6 月 9 日 (09.06.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0053 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 八田幹雄, 外 (HATTA, Mikio et al.) ; 〒102-0084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, NO, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安田信三

(54) Title: POLYSUCCINIMIDE (CO)POLYMER DERIVATIVE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリスクシンイミド系 (共) 重合体誘導体およびその製造方法

(57) Abstract: A process for producing a polysuccinimide (co)polymer derivative which enables reaction of a polysuccinimide (co)polymer with a Lewis base to be conducted in a wide temperature range (90 to 300 °C) without using a pH regulator. The process comprises reacting a polysuccinimide (co)polymer with a Lewis base with heating in the presence of a solvent having a low boiling point and a high relative permittivity.

(57) 要約:

pH調節剤を使用せずに、広範な温度範囲 (90 ~ 300 °C) でポリスクシンイミド系 (共) 重合体とルイス塩基との反応を行えるポリスクシンイミド系 (共) 重合体誘導体の製造方法を提供する。本発明のポリスクシンイミド系 (共) 重合体誘導体の製造方法は、ポリスクシンイミド系 (共) 重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱、反応させることからなる。

WO 00/75217 A1



明 細 書

ポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、新規なポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法およびそれから得られるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体に関するものである。

背景技術

- 10 ポリスクシンイミド系（共）重合体は、その主鎖構造により機械的強度などが高く、このような特性が要求される分野への利用が期待され、さらにイミド環の開環によって生成するアスパラギン酸主鎖は生分解性を有することから生分解性材料の前駆体としても期待されている。具体的な用途としては、例えば、ポリス
- 15 クシンイミドを加水分解して得られるポリアスパラギン酸は、キレート剤、スケール防止剤、洗浄剤ビルダー、分散剤、保湿剤や肥料用添加剤など様々な用途などが挙げられる。

しかしながら、現在一般に得られるポリスクシンイミド系（共）重合体は、分子量が低く、使用できる用途が限られており、またたとえ利用できたとしても、それほど高い性能が得られないという問題がある。

- 20 このため、より高分子量を有するポリスクシンイミド系（共）重合体を製造する様々な方法が試みられている。例えば、リン酸、硫酸などの重合触媒の存在下にアスパラギン酸を重縮合させる方法（特開平8-239, 468号公報）、ポリスクシンイミド系（共）重合体にアミノ酸をグラフトさせて高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を得る方法（特開平9-235, 372号公報）、
- 25 アスパラギン酸、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応物の重縮合系に亜リン酸化合物を用いて高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を得る

方法（E P - A - 7 9 1 6 1 6 号公報）、重合系に所定量の触媒及び重合促進剤を加えて実質的に固相状態で重合し高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を得る方法（特開平 9 - 3 0 2 , 0 8 8 号公報）、およびアスパラギン酸、マレアミド酸、マレイン酸とアンモニアとの反応物の重縮合系に鎖長延長剤として

5 分子内にオキサゾリン構造を 2 個以上有する化合物を加えて重合しポリスクシンイミド系（共）重合体を得る方法（特開平 1 0 - 1 4 7 , 6 4 4 号公報）等が知られている。

しかしながら、上記公報で開示される方法による重（縮）合反応はいずれも、工程が煩雑であったり、使用する触媒が高価なものであったりするなど、必ずしも工業的な製造方法として満足なものとはいえなかった。

10

このため、簡単な工程で安価に高分子量のポリスクシンイミド系（共）重合体を製造する方法が非常に切望されていたものの、未だ存在しなかった。

ところで、上記のようにして製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体をさらにアミノ化合物と反応させることによって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体は、スケール防止剤、キレート剤、洗剤用ビルダーなどとして有用であることはよく知られている。その特徴の一つとしては、ポリスクシンイミド系（共）重合体で記載したのと同様、生分解性のあるポリアスパラギン酸誘導体に変換できるということがある。

15

このようなポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を製造する代表的な方法としては、従来、ポリスクシンイミド系（共）重合体を固相のまま、あるいはポリスクシンイミド系（共）重合体をジメチルホルムアミド（DMF）やN-メチルピロリドンなどの有機溶剤に溶解してアミノ化合物と反応させる方法（例えば、US - A - 5 , 5 0 6 , 3 3 5 号公報及びUS - A - 5 , 7 2 6 , 2 8 0 号公報）やポリスクシンイミドとアミノ酸とを水性媒体中で特定の pH 値の条件下で

20

25 反応させてポリスクシンイミド誘導体を製造する方法（US - A - 5 , 6 3 9 , 8 3 2 号公報）が報告されている。しかしながら、前者の方法では、ポリスクシ

ンイミド系（共）重合体を固相で反応させると、反応が不均一になり均一な特性を有する誘導体を得られない、および発熱が激しく作業に危険が伴うという問題があった。この問題に加えて、反応に使用されるジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の有機溶媒は製造されるポリスクシンイミド誘導体と類似の極性を有した沸点が高いため、反応後に分離・精製するのが極めて困難であり、これにより、使用される用途が限定されていた。

また、後者の方法では、プロトン化されていない形のアミノ酸のアミノ基少なくとも5%がプロトン化された形と等量で存在するようにpHを調節する工程が必須である。この工程では水酸化ナトリウム等のアルカリやアンモニアをpH調節剤として用いており、アミノ基によるイミド環の開環修飾が上記pH調節剤の塩基種と競合するが、一般的にアミノ酸の塩基性は低いので、ポリスクシンイミドとアミノ酸との反応効率が低い、即ち、目的とするポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の収率が十分でないという問題がある。上記問題に加えて、特表平8-507, 558号公報に記載の方法では、ポリスクシンイミド系（共）重合体のガラス転移温度（ T_g ）が分解温度より高く、ポリスクシンイミド系（共）重合体を溶融させるために加熱すると溶融する前に分解してしまうため、反応を0~100℃という比較的狭い温度範囲で行う必要があるという欠点もあった。

上記したように、ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の類似の極性及び高い沸点を有する有機溶媒を使用せず、pH調整工程を必要とせずに、分離・精製が簡単でかつ容易にかつ高い反応効率でポリスクシンイミド誘導体を製造できる方法はなかった。

したがって、本発明の目的は、上記課題を解決し、従来の反応方法に代わる新たなポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法およびこの方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を提供するものである。

本発明の他の目的は、pH調整工程を必要とせずに（特殊なpH調節剤を使用

せずに)、広範な温度範囲でポリスクシンイミド系(共)重合体とルイス塩基との反応を行えるポリスクシンイミド系(共)重合体誘導体の製造方法を提供するものである。

5 本発明のさらなる目的は、ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等の類似の極性及び高い沸点を有する有機溶媒を使用せず、分離・精製が簡単でかつ容易にポリスクシンイミド系(共)重合体誘導体を効率良く製造する方法およびこの方法によって製造されるポリスクシンイミド系(共)重合体誘導体を提供するものである。

10 発明の開示

ポリスクシンイミド系(共)重合体のガラス転移温度(T_g)は分解温度より高いため、ポリスクシンイミド系(共)重合体を熔融させるために加熱すると熔融する前に分解してしまうことはよく知られており、このため、従来は、反応温度範囲を比較的狭い範囲、例えば、 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ に設定する必要があった。

15 しかしながら、本発明者らが、上記諸目的を達成するために、鋭意検討を行った結果、常温、常圧下では溶解しないポリスクシンイミド系(共)重合体を低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱すると、 $90 \sim 300^\circ\text{C}$ という従来より高くかつ広範な反応温度で実質的に分解することなく流動化(一部熔融)状態を呈し(本明細書では、このような状態の物質を、単に「流動物」とも称する)、
20 このような流動化状態のポリスクシンイミド系(共)重合体をルイス塩基と反応させることによって、ポリスクシンイミド系(共)重合体誘導体がジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン等のポリスクシンイミド誘導体と類似の極性及び高い沸点を有する有機溶媒を何等使用することなく、容易にポリスクシンイミド系(共)重合体誘導体を製造できることが分かった。

25 また、本発明者らは、上記したような方法を使用することにより、従来は必須に使用されたpH調節剤が不要であり、これにより、競合する塩基種が存在しな

いため、反応効率を有意に向上することができることをも発見した。

このような知見に基づいて、本発明は完成された。

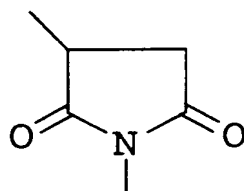
すなわち、上記諸目的は、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱、反応させることからなるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法；ならびにこのような方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体によって達成される。

発明を実施するための最良の形態

本発明を以下に詳しく説明する。

- 10 本発明の第一の態様によると、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で反応させることからなるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法が提供される。

本発明の製造方法において、原料として使用されるポリスクシンイミド系（共）重合体は、少なくとも下記式：



15

で示されるスクシンイミド環を繰返し単位として有するものであれば特に制限はなく、一般にポリスクシンイミド系（共）重合体と称せられているものを全て包含する。具体的には、ポリスクシンイミド、スクシンイミド環以外の繰返し単位を有するスクシンイミド共重合体、およびこれら重合体または共重合体のスクシンイミド環を適宜開環または変性したポリスクシンイミド誘導体を挙げることができる。これらのうち、ポリスクシンイミド及びポリスクシンイミドー無水グルタミン酸共重合体、特にポリスクシンイミドが好ましく使用される。この際、スクシンイミド環以外の繰返し単位を有するポリスクシンイミド系共重合体におけ

20

る繰り返し単位としては、アミノ基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基またはその塩を2個以上有するものであれば特に制限されないが、例えば、アミノ酸、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸アミド、ヒドロキシカルボン酸のアモニウム塩、アミノカルボン酸、アミノカルボン酸アミド、アミノカルボン酸のアモニウム塩、ジカルボン酸、ジカルボン酸のアモニウム塩、及びジカルボン酸アミドが挙げられ、これらの繰り返し単位は、ポリスクシンイミド系共重合体中で、一種の成分のみが含まれてもあるいは2種以上の成分が混在して含まれてもよい。また、ポリスクシンイミド系共重合体を使用する際のスクシンイミド環以外の繰り返し単位の含量は、特に制限されるものではないが、全体のポリスクシンイミド系共重合体に対して、通常、50%以下、好ましくは45%以下、より好ましくは40%以下である。上記したポリスクシンイミド系（共）重合体のうち、ポリスクシンイミドが本発明において好ましく使用される。

本発明において、原料として使用されるポリスクシンイミド系（共）重合体の分子量は、特に限定されるものではなく、いずれの分子量を有するポリスクシンイミド系（共）重合体も使用できる。具体的には、ポリスクシンイミド系（共）重合体の分子量は、300～1,000,000、好ましくは500～500,000、より好ましくは1,000～100,000である。これらのうち、6,000～7,000程度の分子量を有するポリスクシンイミド系（共）重合体が製造可能ないしは一般に入手可能であるため、このようなポリスクシンイミド系（共）重合体をそのまま本発明において使用してもよい。なお、本明細書中に記載される分子量は、下記実施例において記載された方法と同様の方法によって測定された値である。

本発明において、ポリスクシンイミド系（共）重合体の調製方法は特に制限されるものではなく、例えば、L-アスパラギン酸をリン酸の存在下または不存在下で加熱することによる（US-A-3,927,204号公報、及びP. Neri et al., J. Med. Chem., 16, 893 (1973)を参照）など、アスパラギン酸、（ポ

り) アスパラギン酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウムまたはマレイン酸アミドを出発原料として従来公知の方法によって製造することができる。

本発明において、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体の分子量を向上するために、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体の製造工程中にさらに鎖長延長剤および／または酸触媒を存在させてもよい。本明細書において、「鎖長延長剤」ということばは、アミノ基および／またはカルボキシル基と反応し得る官能基を有し、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体と反応しての繰返し単位を生成し得る有機化合物を意味する。

本発明において使用される鎖長延長剤としては、アミノ基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基またはその塩を2個以上有するものであれば特に制限されず、公知の高分子量化で使用されるのと同様のものが使用できる。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド、アミノ酸、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸アミド、ヒドロキシカルボン酸のアンモニウム塩、アミノカルボン酸、アミノカルボン酸アミド、アミノカルボン酸のアンモニウム塩、ジカルボン酸、ジカルボン酸のアンモニウム塩、ジカルボン酸アミド、アスパラギン酸モノアンモニウム、アスパラギン酸ジアンモニウム、アスパラギン酸モノアミド、アスパラギン酸ジアミド、マレイン酸モノアンモニウム、マレイン酸ジアンモニウム、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸モノアンモニウム、フマル酸ジアンモニウム、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、ポリスクシンイミド、及びポリアスパラギン酸などが挙げられる。これらのうち、ポリスクシンイミド及びアスパラギン酸が好ましく使用される。

本発明において使用される酸触媒としては、特に制限されず従来公知の酸触媒が使用できるが、具体的には、硫酸、リン酸、ホウ酸、及びパラトルエンスルホン酸、亜リン酸、亜リン酸エステルなど；好ましくはリン酸、ホウ酸が挙げられる。

また、本発明において、鎖長延長剤を原料ポリスクシンイミド系（共）重合体

の製造工程中に存在させる際の鎖長延長剤の使用量は、高分子量化の程度などに応じて適宜決定することができるが、通常、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体に対して、質量比にして、 $1:0.001\sim 1:1$ 、好ましくは $1:0.005\sim 1:0.5$ である。さらに、酸触媒を製造工程中に存在させる際の酸触媒の使用量は、高分子量化の程度などに応じて適宜決定することができるが、通常、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体に対して、質量比にして、 $1:0.0005\sim 1:1$ 、好ましくは $1:0.001\sim 1:0.5$ である。さらに、鎖長延長剤および酸触媒を組み合わせる原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中に添加する場合、その添加比は、同様にして高分子量化の程度などに応じて適宜決定することができ、上記範囲内であれば特に制限されないが、通常、鎖長延長剤：酸触媒の質量比にして、 $1:0.001\sim 1:1000$ 、好ましくは $1:0.01\sim 1:100$ である。

また、鎖長延長剤および／または酸触媒を原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中に添加する際の添加時期は、特に制限されるものではなく、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体と共に一括して添加してもあるいは原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中に一括して若しくは逐次的に添加してもよい。

本発明の方法によると、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱することにより、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体は流動化し、流動物を形成する。本明細書において、「流動化」及び「流動物」ということばは、原料としてのポリスクシンイミド系（共）重合体の一部は低沸点かつ高比誘電率の溶媒中に溶解しまた一部はそれ自体が熔融して、全体として均一な粘稠体（水飴状態）を形成させること及び上記したような状態のものを意味する。

本発明において使用される低沸点かつ高比誘電率の溶媒は、上記定義に該当するものであれば特に制限されずに使用することができるが、本発明において好ましく使用される溶媒は、 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $60\sim 145^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $70\sim 120^{\circ}\text{C}$ の沸点を有することが好ましく、また、その 20°C に

おける比誘電率は、20以上、より好ましくは25以上、最も好ましくは30以上であることが好ましい。この際、溶媒の沸点が50℃未満であると、原料としてのポリスクシンイミド系（共）重合体が溶媒中で十分流動化せず、好ましくない。これに対して、溶媒の沸点が150℃を超えると、反応後の残った溶媒の除去が困難であり、やはり好ましくない。さらに、溶媒の20℃における比誘電率が20未満であると、溶媒と目的物であるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の親和性が下がり、反応時の均一性が著しく低下するので、好ましくない。

本発明において使用されうるこのような低沸点かつ高比誘電率の溶媒の具体例としては、水、2,6-ジフルオロピリジン、ギ酸、ニトロメタン、アセトニトリル、アクリロニトリル、2-フルオロピリジン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及びアセトンなどが挙げられる。これらのうち、水、ギ酸、アセトニトリル、メタノール及びエタノール、より好ましくは水やギ酸が溶媒として好ましく使用され、さらに、引火の可能性がない点、毒性がなく安全性（作業時の安全性、環境へのやさしさ及び残留時の安全性など）が高い点および乾燥に特殊な設備を必要としない点などを考慮すると、水が特に好ましく使用される。なお、本発明において、上記した溶媒は、単独で使用してもあるいは2種以上の混合若しくは分散状態で使用されてもよい。

または、本発明において、本発明による好ましい範囲を外れた沸点および／または比誘電率を有する他の溶媒を上記で例示した溶媒と所望の沸点及び比誘電率になるように混合または分散した溶媒を、本発明における低沸点かつ高比誘電率の溶媒として使用してもよい。例えば、沸点は50～150℃であるが比誘電率が20未満である溶媒の場合では、比誘電率が20以上になるように上記した低沸点（50～150℃）かつ高比誘電率（20以上）の溶媒と混合またはこのような溶媒に分散させることにより調製してもよい。この際、本発明による好ましい範囲を外れた沸点および／または比誘電率を有する他の溶媒としては、ヘキサン、トルエン及び酢酸エチルなどが挙げられる。

また、本発明において、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の使用量は、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体を流動化する量であれば特に制限されないが、具体的には、質量比で、ポリスクシンイミド系（共）重合体1に対して、0.1～100、好ましくは0.2～50、より好ましくは0.3～20である。この際、
5 低沸点かつ高比誘電率の溶媒の使用量が0.1未満であると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体が十分流動化されず、系の均一性が得られないので、好ましくない。これに対して、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の使用量が100を超えると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体の溶媒中の濃度が低すぎて、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体の十分な高分子量化が達成されず、不経済で
10 あり、やはり好ましくない。

本発明において、「ルイス塩基」とは、ルイスによって定義された酸-塩基の態様における塩基に相当し、電子対供与体のことである。本発明の第一の態様において使用されるルイス塩基は、特に制限されず、公知の塩基が使用されるが、具体的には、アミノ（ $-NH_2$ ）基、イミノ（ $-NH-$ ）基、メルカプト（ $-SH$ ）基及びヒドロキシル（ $-OH$ ）基からなる群より選ばれる少なくとも一の基
15 を有する炭素原子数1～18、好ましくは炭素原子数2～17、より好ましくは炭素原子数3～16の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素；およびアンモニアが挙げられる。より具体的には、アミノ（ $-NH_2$ ）基、イミノ（ $-NH-$ ）基、メルカプト（ $-SH$ ）基及びヒドロキシル（ $-OH$ ）基からなる群より選ばれる少なくとも一の基を有する炭素原子数1～18の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素として
20 は、第1級アミン、第2級アミン、ジアミン、ポリアミン、アルコール、ジアルコール等の多価アルコール、チオール、ジチオール、ポリチオール、アミノアルコール、アミノチオール、ヒドロキシチオール、さらにより具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、
25 アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テ

トラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、オクタデシルアミン、
アニリン、ベンジルアミン、*o*-, *m*-若しくは *p*-トルイジン等の第1級アミ
ン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミ
ン、ジブチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチルアニリン、エチルアニリ
ン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジアミルアミン等の第2級アミン；
1, 12-ジアミドデカン等のジアミン；メタノール、エタノール、プロピルア
ルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、
sec-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコー
ル、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチ
ルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウン
デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチル
アルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコ
ール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、ベンジルアルコール、シ
クロペンタノール、シクロヘキサノール、フェノール、1, 2, 4-ベンゼント
リオール等のアルコール；グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコ
ール、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の多価アルコール；メ
チルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピル
メルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、アリルメルカ
プタン、ベンジルメルカプタン、ジメチルメルカプタン、ジエチルメルカプタン、
ジプロピルメルカプタン、ジイソプロピルメルカプタン、ジブチルメルカプタン、
ジアリルメルカプタン、ベンジルメルカプタン等のチオール；ヒドラジン、エチ
レンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、ペンタメチレン
ジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレン
ジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジ
アミン、ドデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、ヘキサデカメ
チレンジアミン、1-アミノ-2, 2-ビス（アミノメチル）ブタン、テトラア

ミノメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン；ノルボルネンジアミン、1，4-ジアミノシクロヘキサン、1，3，5-
5 トリアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン；フェニ
レンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン；
塩基性アミノ酸もしくはそれらのエステル類；シスタミン等のモノアミノ化合物
の分子1個又はそれ以上か1個又はそれ以上のシスルフィド結合した化合物及び
その誘導体等のポリアミン；1，2-エタンジチオール、1，3-プロパンジチ
10 オール、1，4-ブタンジチオール、1，6-ヘキサンジチオール、ペンタエリ
スリチオール等の脂肪族ポリチオール；シクロヘキサンジチオール等の脂環式ポ
リチオール；キシリレンシチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオール
等の芳香族ポリチオール；トリメチロールプロパンストリス（チオグリコレー
ト）、トリメチロールプロパンストリス（3-メルカプトプロピオネート）ペン
15 タエリストールテトラキス（チオグリコレート）、ペンタエリスリトールテトラ
キス（3-メルカプトプロピオネート）ポリチオール等のエステル類等が挙げら
れる。または、リジン、シスチン、オルニチンに代表されるタンパク質構成アミ
ノ酸又はそれらの塩若しくはエステル類をルイス塩基として使用してもよい。こ
れらのうち、第1級アミン、第2級アミン、ジアミン、アルコール、アミノアル
20 コール、チオール、アミノチオール及びアンモニア、特に第1級アミン、ジアミ
ン及びアミノチオールが好ましく使用される。この際、ルイス塩基は、単独で使
用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用してもよい。

本発明において、ルイス塩基の使用量は、原料ポリスクシンイミド系（共）重
合体、ルイス塩基や目的とするポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の種類
などに応じて適宜決定することができるが、通常、全スクシンイミド環の、0.
1～100モル%、好ましくは0.5～90モル%、より好ましくは1～80モ
25 ル%がルイス塩基で修飾される（ルイス塩基と反応する）ような量である。なお、
「全スクシンイミド環のXモル%がルイス塩基で修飾される（ルイス塩基と反応

する)」という表現は、原料としてのポリスクシンイミド系（共）重合体のスクシンイミド環のX%がルイス塩基で修飾される（ルイス塩基と反応する）」という意味である。この際、ルイス塩基の使用量が0.1モル%未満であると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体のスクシンイミド環が十分ルイス塩基で修飾されず、目的生成物の収率が下がり好ましくない。これに対して、ルイス塩基の使用量が100モル%を超えても、ルイス塩基が修飾する原料ポリスクシンイミド系（共）重合体のスクシンイミド環が存在せず、目的生成物の収率が上がらず経済的に好ましくなく、また、未反応のルイス塩基が系内に残り、やはり好ましくない。

- 10 本発明の製造方法は、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下でポリスクシンイミド系（共）重合体を流動化状態にしてルイス塩基と反応を行なう点に特徴を有するが、その際、十分流動化するために原料ポリスクシンイミド系（共）重合体を予め低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱する工程を含むことが好ましい。その際の加熱温度は、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体が流動物を形成する温度であれば特に制限はなく、通常、50～300℃、好ましくは60～250℃、より好ましくは70～210℃、最も好ましくは80～200℃、および特に好ましくは100～110℃である。この際、加熱温度が50℃未満であると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体が十分流動化せずに一部が粉末のまま分散してしまい、反応が容易に進行せず、均一な目的物が得られないので、
- 15 好ましくない。これに対して、加熱温度が300℃を超えると、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体が分解してしまったり、熱効率が悪く、不経済であり、やはり好ましくない。また、反応（加熱・流動化）時間は、通常、0.5～72時間、好ましくは1～48時間である。

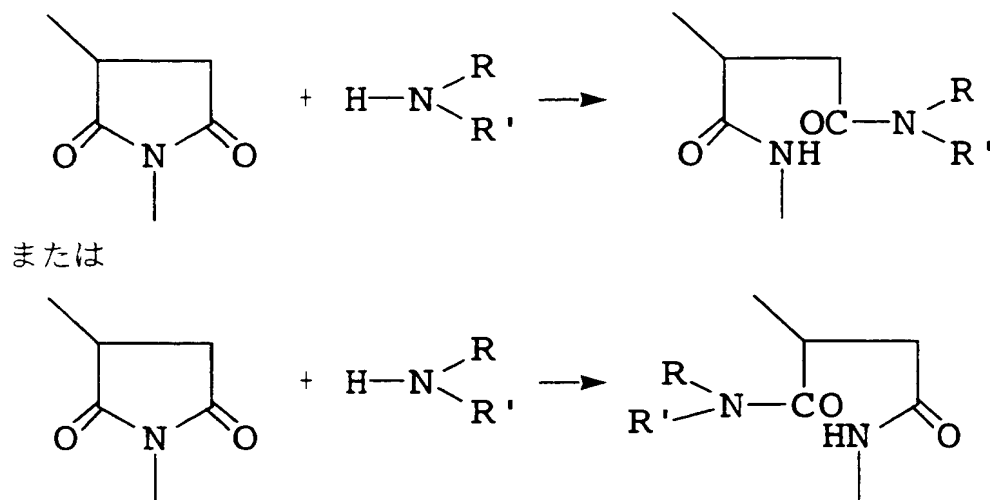
- また、本発明の製造方法において、流動化状態のポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応条件は、使用する原料〔ポリスクシンイミド系（共）重合体、ルイス塩基〕や低沸点かつ高比誘電率の溶媒の種類などによって
- 25

異なり、ポリスクシンイミド系（共）重合体の流動化が維持される温度であれば特に制限されず、適宜選択される。例えば、アミン類をルイス塩基として使用する際には、反応温度は、50～300℃、好ましくは55～250℃、より好ましくは60～210℃、および最も好ましくは100～110℃であり、反応時間5 間は、通常、0.5～72時間、好ましくは1～48時間である。また、アミン類以外のルイス塩基を使用する際には、反応温度は、通常、90～300℃、好ましくは95～250℃、より好ましくは98～230℃、および最も好ましくは100～110℃であり、反応時間は、通常、0.5～72時間、好ましくは1 10 1～48時間である。また、反応は、加圧下、常圧下または減圧下のいずれの圧力下で行なってもよい。生成物の品質の安定化を考慮すると、反応時の温度及び圧力を一定に維持することが望ましい。また、反応系の反応温度を、圧力での溶媒の還流温度に設定することがより望ましい。

また、本発明において、ルイス塩基を原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中に添加する時期は、特に制限されるものではなく、低沸点かつ高比誘電率の溶媒15 の存在下で流動化状態になった原料ポリスクシンイミド系（共）重合体と共に一括して添加してもあるいは低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で流動化状態になった原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中に一括して若しくは逐次的に添加してもよいが、これらのうち、溶媒の存在下で流動化状態になった原料ポリスクシンイミド系（共）重合体中にルイス塩基を逐次的に添加することが好まし20 い。さらに、上記態様において、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応を促進するために、必要であれば、反応系中に酸触媒を使用してもよい。この際使用される酸触媒としては、特に制限されず従来公知の酸触媒が使用できるが、具体的には、硫酸、リン酸、ホウ酸、及びパラトルエンスルホン酸、亜リン酸、亜リン酸エステルなど；好ましくはリン酸、ホウ酸及びパラトル25 エンスルホン酸が挙げられる。

本発明において、例えば、式： $\text{NH}(\text{R})(\text{R}')$ で表されるアミンをルイス

塩基と用いた場合の、ポリスクシンイミド系（共）重合体内のスクシンイミド環の1繰り返し単位とルイス塩基との反応を下記式に示す。



本発明において、スクシンイミド環とルイス塩基と反応する割合は、原料ポリ
 5 スクシンイミド系（共）重合体、ルイス塩基及び低沸点かつ高比誘電率の溶媒の
 種類などによって異なるが、通常、原料ポリスクシンイミド系（共）重合体内の
 全スクシンイミド環に対して、通常、1～100%、好ましくは5～90%であ
 る。

本発明の第二の態様によると、上記方法によって製造されるポリスクシンイミ
 10 ド系（共）重合体誘導体が提供される。

本発明の第二の態様によるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体は、上述
 したように、低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下でポリスクシンイミド系
 （共）重合体とルイス塩基とを反応させることにより得られるものであり、その
 分子量は、使用する原料ポリスクシンイミド系（共）重合体、ルイス塩基や低沸
 15 点かつ高比誘電率の溶媒の種類や量などによって異なるが、通常、500～1,
 000, 000、好ましくは1, 000～500, 000である。

このようにして製造された本発明のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体
 は、様々な用途に使用でき、例えば、吸水性樹脂（材料）、洗浄剤、洗浄剤用ビ
 ルダー、スケール防止剤、キレート剤、保湿剤、分散剤及び肥料用添加剤などと

して使用することができる。より具体的には、吸水性樹脂（材料）は、EP-A-866084号公報、特開平10-292,044号公報及びWO 96/20237号公報等の公知の方法により、本発明のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を用いて製造される。

- 5 また、本発明のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体は、アルカリを加えて加水分解させると生分解性のポリアスパラギン酸となることから、廃棄処理が容易であり、生分解性樹脂材料として特に有用であるという利点を有する。

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

- 10 なお、分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を用いて下記の条件で測定した。また、検量線は、東ソー株式会社製のポリスチレンスタンダードを用いて作成した。サンプルの分子量については、どのサンプルもピークトップ分子量を分子量として採用した。

<分子量測定方法>

検出器：RI

- 15 キャリヤー：10mM LiBr N-メチルピロリドン溶液

カラム：Shodex KF-G

Shodex KF-805L

TOSOH TSKgel GMHHR-M

流 量：0.7ml/min

- 20 温 度：40℃

調製例1

- 25 無水マレイン酸245gと水500gとをナス型フラスコに入れ溶解させた。これに25%アンモニア水170gを突沸しないようにゆっくりと滴下した。均一になったら、ロータリーエバポレータで溶液を油浴の温度100℃で加熱しながら結晶析出するまで減圧濃縮した。得られたマレイン酸モノアンモニウムをステンレスパッドにあげ、熱風乾燥機を用いて温度180℃で3時間加熱した。冷

却した後、分子量3950のポリスクシンイミド(P S I - 1)を得た。

次に、このようにして得られたP S I - 1 10 gに水を10 g加え、130℃で加熱したところ、均一なポリスクシンイミド流動物が得られた。

調製例2

- 5 L-アスパラギン酸1 kgをステンレスパッドに入れ、これにさらに1 kgの水を入れた。この混合物を熱風乾燥機で205℃で18時間加熱した後、冷却し、ポリスクシンイミド(P S I - 2)を得た。このようにして得られたP S I - 2の分子量を測定したところ、8959であった。

実施例1

- 10 調製例1で得られたP S I - 1 10 g、水10 gおよびヘキサメチレンジアミン23.24 gをナス型フラスコに入れ、オイルバスで温度160℃で加熱した。加熱開始後5分で流動化状態になった。バス温105℃で1時間30分、続いてバス温175℃で15分間、バス温180℃で15分間、バス温190℃で1時間30分とした。これにより、フラスコから水はおおむね除去され、33.15 gの固体を得た。この固体は、水、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン、及びテトラヒドロフラン(THF)のいずれにも不溶性であった。架橋のため分子量はかなり大きくなっていると考えられた。

実施例2

- 20 調製例1で得られたP S I - 1 5 gおよび水5 gをナス型フラスコに入れ、オイルバス(バス温130℃)で5分間加熱し流動化状態にした。これをオクタデシルアミン1.35 gを加え、バス温130℃で15分、続いてバス温140℃で1時間45分に設定することにより水を留去して、5.1 gの固体を得た。この固体の分子量は4538であった。

実施例3

- 25 調製例1で得られたP S I - 1 5 gおよび水5 gをナス型フラスコに入れ、オイルバス(バス温130℃)で加熱した。加熱開始5分で流動化状態になった。

これをオクタデシルアミン 6.74 g を加え、バス温 130°C で 10 分、続いてバス温 150°C で 10 分、180°C で 40 分、190°C で 10 分に設定することにより水を留去し、11.3 g の固体を得た。この固体の分子量は 4677 であった。

5 実施例 4

調製例 1 で得られた P S I - 1 5 g、水 5 g および 1, 12-ジアミノドデカン 0.2 g をナス型フラスコに入れ、オイルバスでバス温 180°C で加熱した。加熱開始 5 分で流動化状態になった。バス温 180°C で 1 時間 50 分加熱して水を留去し、5.07 g の固体を得た。この固体の分子量は 4546 であった。

10 実施例 5

調製例 1 で得られた P S I - 1 10 g、水 10 g および 1-ドデカンチオール 10.12 g を加えコンデンサ付きのセパラブルフラスコで攪拌しながら、140°C で 5 分間加熱し、流動化状態にした後、パラトルエンスルホン酸 0.023 g を加える。3 時間後に熱媒温度を 170°C にして 3 時間 30 分後にコンデンサをはずし、脱水する。6 時間後、固体 16.57 g を得た。

実施例 6

調製例 1 で得られた P S I - 1 10 g、水 10 g および n-ヘキサノール 11.62 g を加えコンデンサ付きのセパラブルフラスコで攪拌しながら、140°C で 5 分間加熱し、流動化状態にした後、パラトルエンスルホン酸 0.0476 g を加える。3 時間後に熱媒温度を 170°C にして 3 時間 30 分後にコンデンサをはずし、脱水する。6 時間後、固体 10.79 g を得た。

実施例 1 ~ 6 の結果を下記表 1 に要約する。

表 1

実施例	原料ポリスチレンイミド 分子量	ルイス塩基	ポリスチレンイミド誘導体 分子量
1	3950	ヘキサレンジアミン	測定不能
2	3950	オクタデシルアミン	4538
3	3950	オクタデシルアミン	4677
4	3950	1,12-ジアミノドデカン	4546
5*	3950	1-ドデカンチオール	4180
6*	3950	n-ヘキサノール	3858

* 酸触媒として、パラトルエンスルホン酸を添加した。

実施例 7

- 5 内容量 30 ml のラボプラストミル（東洋精機社製）に、調製例 1 で得られた P S I - 1 20 g、85%リン酸 5 g、水 10 g、n-ブチルアミン 5 g の混合物を添加した。この混合物を攪拌（ローター回転数：50 rpm）しながら、230℃で、30 分間反応させた。反応終了後、生成物 25 g が得られた。このようにして得られた生成物の分子量は 4381 であった。

10 実施例 8

内容量 30 ml のラボプラストミル（東洋精機社製）に、調製例 1 で得られた P S I - 1 20 g、85%リン酸 5 g、水 10 g、1,4-ブタンジオール 5 g の混合物を添加した。この混合物を攪拌（ローター回転数：50 rpm）しながら、230℃で、30 分間反応させた。反応終了後、生成物 25 g が得られた。

- 15 このようにして得られた生成物の分子量は 4307 であった。

実施例 9

内容量 30 ml のラボプラストミル（東洋精機社製）に、調製例 1 で得られた

PSI-1 20 g、85%リン酸5 g、水10 g、抱水ヘキサメチレンジアミン7.2 gの混合物を添加した。この混合物を攪拌（ローター回転数：50 rpm）しながら、230℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物23 gが得られた。このようにして得られた生成物は、ゲル化のため種々の溶媒に不溶であり、分子量を測定できなかったが、かなり大きくなっていると考えられた。

実施例10

内容量30 mlのラボプラストミル（東洋精機社製）に、調製例2で得られたPSI-2 15 g、水20 g、リジン1 gの混合物を添加した。この混合物を攪拌（ローター回転数：50 rpm）しながら、150℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物15 gが得られた。このようにして得られた生成物は、ゲル化のため種々の溶媒に不溶であり、分子量を測定できなかったが、かなり大きくなっていると考えられた。

実施例11

内容量30 mlのラボプラストミル（東洋精機社製）に、調製例2で得られたPSI-2 15 g、水10 gを仕込み、150℃で3分間攪拌した。系が粘稠になったところで、リジン1 gと水10 gの水溶液を添加した。次に、この混合物を攪拌（ローター回転数：50 rpm）しながら、150℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物15 gが得られた。このようにして得られた生成物は、ゲル化のため種々の溶媒に不溶であり、分子量を測定できなかったが、かなり大きくなっていると考えられた。

実施例12

内容量30 mlのラボプラストミル（東洋精機社製）に、調製例2で得られたPSI-2 10 g、水6.7 gを仕込み、150℃で3分間攪拌した。系が粘稠になったところで、リジン2 gと水6.7 gの水溶液を添加した。次に、この混合物を攪拌（ローター回転数：50 rpm）しながら、150℃で、30分間反応させた。反応終了後、生成物15.5 gが得られた。このようにして得られ

た生成物は、ゲル化のため種々の溶媒に不溶であり、分子量を測定できなかったが、かなり大きくなっていると考えられた。

実施例 7～12 の結果を下記表 2 に要約する。

5

表 2

実施例	原料ポリスクシンイミド 分子量	ルイス塩基	ポリスクシンイミド誘導体 分子量
7	3950	n-ブチルアミン	4381
8	3950	1,4-ブタンジオール	4307
9	3950	抱水ヘキサメチレンジアミン	測定不能
10	8959	リジン	測定不能
11	8959	リジン	測定不能
12	8959	リジン	測定不能

産業上の利用可能性

上述したように、本発明のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法は、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で、加熱、反応させることからなることを特徴とするものである。したがって、本発明の方法に従って低沸点かつ高比誘電率の溶媒を使用することによって、流動化状態の原料ポリスクシンイミド系（共）重合体をルイス塩基と均一反応系で反応させることができるので、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応効率を向上できる、すなわち、目的とするポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体を高い収率で製造きる。

また、従来ではポリスクシンイミドの分解しやすさにより反応を狭い（0～100℃）温度範囲で行われなければならなかったが、本発明の方法によると、ポ

ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応が広範な温度範囲（50～300℃）で行うことが可能になり、また、従来は必須に使用されたpH調節剤が不要となり、これにより競合する塩基種が存在しないため、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応効率を有意に向上する、即ち、ポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体をより高い収率で得ることができる。

さらに、本発明の方法では、ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基との反応を低沸点かつ高比誘電率の（即ち、目的物との親和性の低い）溶媒の存在下で行うため、目的のポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の溶媒からの分離が容易であるという利点も有する。

10 本発明の方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体は、例えば、吸水性樹脂（材料）、洗浄剤、洗浄剤用ビルダー、スケール防止剤、キレート剤、保湿剤、分散剤及び肥料用添加剤など様々な用途に使用できる。

請 求 の 範 囲

1. ポリスクシンイミド系（共）重合体とルイス塩基とを低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で加熱、反応させることからなるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体の製造方法。
5
2. 該ルイス塩基はアミノ（ $-NH_2$ ）基、イミノ（ $-NH-$ ）基、メルカプト（ $-SH$ ）基及びヒドロキシル（ $-OH$ ）基からなる群より選ばれる少なくとも一の基を有する炭素原子数1～18の直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素ならびにアンモニアからなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項1に記載の方法。
10
3. 該溶媒は沸点が50～150℃でありかつ20℃での比誘電率が20以上である、請求項1または2に記載の方法。
4. 該溶媒は水である、請求項3に記載の方法。
5. ポリスクシンイミド系（共）重合体に対する低沸点かつ高比誘電率の溶媒の質量比が0.1～1.0である、請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。
15
6. 該ルイス塩基は低沸点かつ高比誘電率の溶媒の存在下で流動化状態になったポリスクシンイミド系（共）重合体中に逐次的に添加される、請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。
7. 該加熱、反応はさらに酸触媒の存在下で行なわれる、請求項1から6のいずれか1項に記載の方法。
20
8. 該酸触媒はリン酸、ホウ酸及びパラトルエンスルホン酸から選ばれる少なくとも一種である、請求項7に記載の方法。
9. 請求項1から8のいずれかの方法によって製造されるポリスクシンイミド系（共）重合体誘導体。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G73/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G73/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-139880, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 26 May, 1998 (26.05.98) (Family: none)	1-9
A	JP, 9-302088, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 25 November, 1997 (25.11.97) (Family: none)	1-9
A	EP, 791616, A1 (MITSUBISHI CHEM CORP), 27 August, 1997 (27.08.97) & JP, 9-278883, A	1-9
A	JP, 9-59375, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 04 March, 1997 (04.03.97) (Family: none)	1-9
A	WO, 96-10025, A1 (DONLAR CORP), 04 April, 1996 (04.04.96) & US, 5508434, A & EP, 784618, A1 & MX, 9702236, A1 & JP, 10-506665, A & IL, 115436, A	1-9
A	US, 5466779, A (DONLAR CORP), 14 November, 1995 (14.11.95) & WO, 95-31494, A1 & EP, 759948, A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2000 (29.08.00)Date of mailing of the international search report
05 September, 2000 (05.09.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03664

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& JP, 10-500445, A & MX, 9605591, A1 & DE, 69513515, E US, 5219952, A (CALCOMP DISPLAY PROD), 15 June, 1993 (15.06.93) & WO, 94-06843, A1 & EP, 660852, A1 & JP, 8-501593, A & MX, 184641, B & DE, 69320643, E	1-9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/03664

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C08G73/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C08G73/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-139880, A (三菱化学株式会社) 26. 5月. 1998 (26. 05. 98) (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 9-302088, A (三菱化学株式会社) 25. 11月. 1997 (25. 11. 97) (ファミリーなし)	1-9
A	E P, 791616, A1 (MITSUBISHI CHEM CORP) 27. 8月. 1997 (27. 08. 97) & J P, 9-278883, A	1-9
A	J P, 9-59375, A (三菱化学株式会社) 4. 3月. 199	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 08. 00

国際調査報告の発送日

05.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村上 騎見高



4 J 8827

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	7 (04. 03. 97) (ファミリーなし)	
A	WO, 96-10025, A1 (DONLAR CORP) 4. 4月. 1996 (04. 04. 96) & US, 5508434, A&EP, 784618, A1&MX, 9702236, A1&JP, 10-506665, A&IL, 115436, A	1-9
A	US, 5466779, A (DONLAR CORP) 14. 11月. 1995 (14. 11. 95) & WO, 95-31494, A1&EP, 759948, A1&JP, 10-500445, A&MX, 9605591, A1&DE, 69513515, E	1-9
A	US, 5219952, A (CALCOMP DISPLAY PROD) 15. 6月. 1993 (15. 06. 93) & WO, 94-06843, A1&EP, 660852, A1&JP, 8-501593, A&MX, 184641, B&DE, 69320643, E	1-9